

스트론튬 페라이트를 이용한 CO₂ 가스 분해

신현창 · 김 철 · 최정철* · Masamichi Tsuji** · 최승철

아주대학교 에너지학과,

*아주대학교 기계 및 산업공학부 재료공학과,

**동경공업대학교 탄소 순환 연구 센터

CO₂ Gas Decomposition with Sr Ferrites

Hyun-Chang Shin, Chul Kim, Jung-Chul Choi* and Masamichi Tsuji**, Seung-Chul Choi

Department of Energy, Ajou University,

*Department of Materials Science and Engineering, Ajou University

**Department of Chemistry, Research Center for Carbon Recycling and Utilization,
Tokyo Institute of Technology

요 약

지구 온난화 현상의 주된 원인인 CO₂ 가스의 분해를 위해, 스트론튬 페라이트를 이용한 CO₂ 가스 분해 반응에 대해 연구하였다. CO₂ 가스 분해를 위한 반응 매체로 스피넬형 조성과 마그네토프롬바이트형 조성의 스트론튬 페라이트 미세분말을 공침법으로 제조한 후, H₂ 가스로 환원시켜 산소부족형 스트론튬 페라이트 분말을 제조하였다. 이 산소부족형 스트론튬 페라이트 분말은 CO₂ 가스를 환원, 분해시키면서 산화된다. 이러한 원리를 이용한 CO₂ 분해 반응에서 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트 분말이 마그네토프롬바이트형 조성 분말 보다 빠르게 많은 양의 CO₂ 가스를 분해시켰다. 페라이트 중의 스트론튬이 산화·환원 반응을 촉진시키는 것을 관찰할 수 있었다.

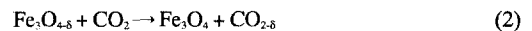
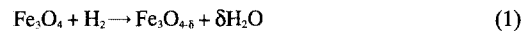
Abstract— Strontium ferrite powders were applied to CO₂ gas decomposition to avoid the green house effects. Strontium ferrites of spinel and magnetoplumbite type composition were reduced by H₂ gas to make oxygen deficient nonstoichiometric materials. CO₂ gas was decomposed by oxygen deficient Sr ferrites. In this reaction, the spinel type composition Sr ferrite could effectively decompose CO₂ gas than the magnetoplumbite ones. This redox reaction was accelerated with the amount of Sr composition in ferrite powder.

1. 서 론

현대사회는 산업화가 가속화됨에 따라 많은 양의 에너지를 필요로 하는데 반하여 화석연료를 대처할 만한 에너지원의 개발은 아직 미비한 상태이다. 그러므로 화석연료의 사용이 불가피한 실정이지만, 이 화석연료는 연소시 지구온난화의 주된 원인으로 생각되는 CO₂ 가스를 대량으로 방출한다. 지구온난화는 각종 기상 이변을 일으키기 때문에 최근 세계 각국은 기후변화협약 등을 통하여 CO₂ 가스 등 지구온난화의 원인이 되고 있는 온실가스의 방출을 규제하려는 방향으로 의견이 모아지고 있는 추세이다. 따라서 CO₂ 가스 고정화 기술의

개발이 요구되고 있다.

최근, 페라이트를 이용하여 식(1), 식(2)와 같은 반응기구로 CO₂ 가스를 분해시키는 연구가 발표되었다^{1,3)}.



300°C에서 Fe₃O₄와 H₂ 가스를 반응시킬 경우, 식(1)과 같은 반응을 통하여 H₂ 가스는 Fe₃O₄를 환원시켜 산소부족형 페라이트(Fe₃O_{4.5}; δ는 H₂ 가스 산화에 의해 Fe₃O₄가 빼앗긴 산소의 양, 즉 Fe₃O₄의 산소부족 정도를 나타냄)를 형성한다. H₂ 가스로 환원시켜 제조된 산소부족형 페라이트를 300°C에서 CO₂ 가스와 반응시킬 경우 식(2)와 같은

반응을 통하여 산소부족형 페라이트는 산화되면서 CO₂ 가스를 CO나 C로 분해시키게 된다. 이때 CO₂ 가스가 분해되면서 페라이트 표면에 탄소가 생성되고, 이 탄소와 H₂ 가스를 반응시켜 CH₄ 가스를 합성시킬 수 있다⁹⁾.

이와 같은 방법을 응용하여 CO₂ 가스 분해 반응성을 높이기 위하여 Fe₃O₄의 Fe²⁺를 Ni, Zn, Mn 등의 다른 2가 금속 양이온으로 치환시킨 스피넬 구조의 페라이트를 제조하는 등의 연구가 활발히 진행되고 있다⁵⁻¹⁰⁾.

본 연구에서는 분말 제조과정 중에서, 입도 분포가 좁고, 조성이 균일하여 분말 특성 및 소결 특성이 우수하고, 불순물의 혼입이 적다는 장점을 가진 공침법을 이용하여 CO₂ 가스 분해를 위한 페라이트분말을 제조하였다. 하소된 스트론튬 페라이트의 CO₂ 분해능에 대해서는 일부 보고된 바가 있으나¹¹⁾, 본 연구에서는 공침법에 의해 합성된 분말을 하소공정 없이 CO₂ 분해능에 대해 검토하였다. 공침법으로 제조된 분말은 스피넬과 마그네토프롬바이트형 조성의 두 가지로, 스트론튬의 함유량이 서로 다른 분말을 제조하여 스트론튬이 CO₂ 가스 분해능에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험

CO₂ 가스 분해를 위하여 실험에 사용한 페라이트는 스피넬형 조성(SrO · Fe₂O₃)과 마그네토프롬바이트형 조성(SrO · 6Fe₂O₃)의 스트론튬 페라이트 분말이다. 반응성이 우수한 분말을 얻기 위해서 SrCl₂ · 6H₂O와 FeCl₃를 출발 물질로 사용하여서 공침법을 이용하여 Fig. 1과 같은 제조공정으로 분말을 제조하였다.

우선 스피넬형 조성을 갖는 분말을 제조하기 위하여 0.3 M SrCl₂ · 6H₂O 수용액과 0.6 M FeCl₃ 수용액을, 마그네토프롬바이트형 조성을 갖는 분말을 제조하기 위하여 0.075 M SrCl₂ · 6H₂O 수용액과 0.9 M FeCl₃ 수용액

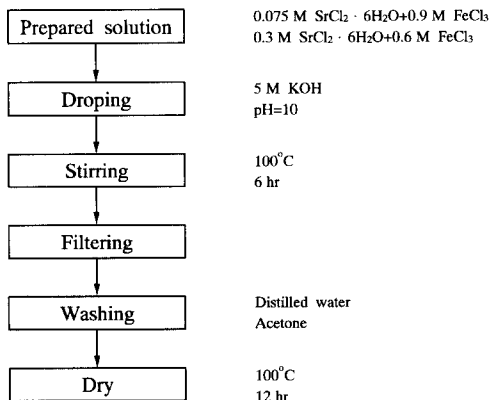


Fig. 1. Flow diagram of Sr-ferrites preparation.

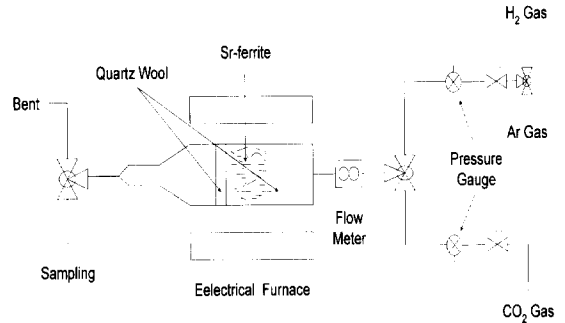


Fig. 2. Experimental apparatus for CO₂ decomposition.

을 삼구플라스크에 넣고 혼합하였다. 혼합된 각 용액에 공침제로써 5 M KOH를 사용하여 공침 시킨후, 100°C의 온도에서 pH 10을 유지하면서 6시간 동안 교반하였다. 반응에 의해 생성된 슬러리를 여과 후, 증류수와 아세톤을 사용하여 세척하였다. 100°C에서 12시간 건조시켜 분말을 제조하였다.

공침법에 의해 제조된 각각의 스트론튬 페라이트 분말을 상온에서 300°C까지 가열하여(OH)기를 제거하였다. 이 분말을 H₂ 가스(5% H₂ + 95% Ar)를 이용하여 산소부족형 스트론튬 페라이트 제조시 나타나는 무게변화를 관찰하기 위하여 TGA(Cahn electrobalance 2000)를 사용하여 관찰하였다. 먼저 두 분말을 50 mg씩 백금도가니에 장착한 후, 1 ml/s의 속도로 H₂ 가스를 주입시키면서 온도변화에 따른 무게변화를 측정하였다. 이때 반응온도는 10°C/min의 속도로 상온부터 600°C까지 가열하였다. 제조된 산소부족형 스트론튬 페라이트에 같은 조건으로 CO₂ 가스를 주입시키면서 CO₂ 분해시 나타나는 스트론튬 페라이트의 무게변화를 관찰하였다. 반응 후 스트론튬 페라이트 분말을 X선 회절 분석을 통하여 결정구조를 관찰하였다.

스트론튬 페라이트의 CO₂ 가스 분해능을 실험하기 위하여 Fig. 2와 같은 반응장치를 사용하였다. 스피넬형 조성과 마그네토프롬바이트형 조성으로 제조된 각각의 스트론튬 페라이트 분말을 quartz tube 내에 1g씩 장착하였다. 전기로를 이용하여 300°C까지 가열한 후 H₂ 가스를 50 ml/min의 속도로 흘려보내면서 30분 동안 반응시켜 산소부족형 스트론튬 페라이트를 제조하였다. 제조된 산소부족형 스트론튬 페라이트가 들어있는 quartz tube에 CO₂ 가스를 주입시켜 300°C의 온도에서 CO₂ 분해 반응에 의해 변화하는 CO₂의 압력변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

공침법으로 제조한 분말은 Sr(OH)₂와 Fe(OH)₃와 같은

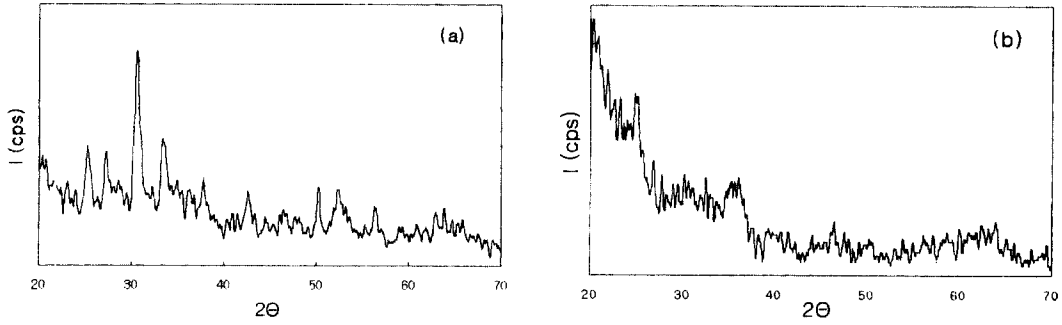


Fig. 3. XRD patterns of Sr ferrite before redox reaction ((a) Sr ferrite of spinel type composition, (b) Sr ferrite of magnetoplumbite type composition).

혼합물 형태로 존재하게 된다^{12,13}. 본 실험에서는 이 (OH)기를 제거하기 위하여 상온에서부터 300°C까지 대기 중에서 가열하였다. 이렇게 제조된 두 스트론튬 페라이트 분말은 Fig. 3의 X선 회절 결과와 같이 스트론튬 페라이트의 결정상은 관찰되지 않았다. 두 분말의 X선 회절 결과가 다르게 관찰된 이유는 300°C까지의 열처리 과정 중에서 온도에 더 민감한 반응을 보인 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트가 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트 보다 빨리 결정화가 이루어지려고 하기 때문에 발생한 현상이라 볼 수 있다.

이 분말을 5% H₂/Ar 가스와 반응시켜 산소부족형 스트론튬 페라이트 제조시 온도에 따른 무게변화는 Fig. 4와 같다. 무게는 100°C에서부터 환원되기 시작하여 두 분말이 400°C까지는 일정한 기울기로 무게가 감소하였다. 그러나, 400°C 이상의 온도에서 무게 감소 속도에 차이가 나타나는 것이 관찰되었다. 400°C 이상에서 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트의 무게는 반응 초기와 비슷한 속도를 유지하며 무게가 감소하는 반면, 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트는 무게 감소 속도가 초기 반응 속도 보다 느려지다가 약 560°C 이상

에서 다시 증가하였다. 600°C까지의 환원반응을 통하여 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트는 약 14 wt%의 무게가 감소되며, 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트는 약 12 wt%의 무게가 감소되어 스피넬형 조성이 마그네토프롬바이트형 조성의 스트론튬 페라이트 보다 H₂ 가스와의 환원반응에서 더 많은 무게가 감소하였다.

H₂ 가스와의 환원반응을 통하여 제조된 산소부족형 스트론튬 페라이트를 CO₂ 가스와 반응시킬 때, 산소부족형 스트론튬 페라이트는 온도가 증가함에 따라 식(2)와 같은 과정을 통하여 CO₂ 가스를 분해시키면서 무게가 증가하게 된다. 이러한 반응을 통하여 나타난 스피넬형과 마그네토프롬바이트형 조성의 산소부족형 스트론튬 페라이트의 무게증가는 Fig. 5와 같이 관찰되었다. 각각의 산소부족형 스트론튬 페라이트의 무게는 약 250°C부터 증가하기 시작하였다. 이 결과를 통하여 산소부족형 스트론튬 페라이트를 이용할 경우 250°C에서부터 CO₂ 가스가 분해된다는 것을 알 수 있었다. Fig. 5에서 무게증가 속도를 비교해 볼 때, 반응 초기에는 마그네토프롬바이트형 조성의 스트론튬 페라이트가 스피넬형 조성 보다 더 빠르게 무게가 증가하기 시작했지만,

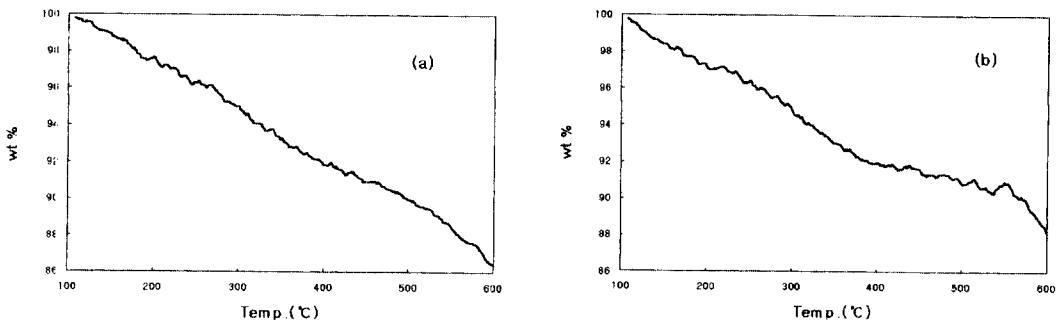


Fig. 4. Weight decreases of the Sr ferrite for reaction in 5% H₂/Ar gas atmosphere ((a) Sr ferrite of spinel type composition, (b) Sr ferrite of magnetoplumbite type composition).

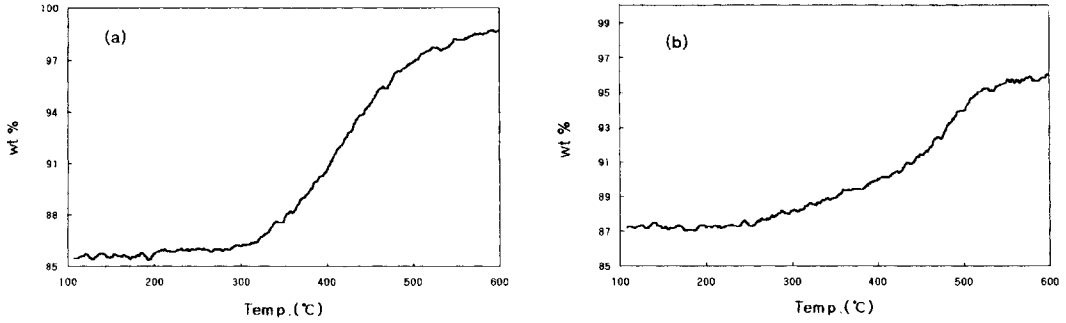


Fig. 5. Weight increases of the Srferrite through CO₂ decomposition reaction ((a) Srferrite of spinel type composition, (b) Srferrite of magnetoplumbite type composition).

300°C 이상의 온도에서는 스피넬형 조성의 스트론튬 페라이트의 무게가 더 빠르게 증가하는 것이 관찰되었다. 급격히 증가하던 산소부족형 스트론튬 페라이트 무게는 500°C 이상에서부터 반응속도가 급격히 느려지기 시작하여, 600°C까지 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트는 처음 무게의 98 wt%까지 증가하여 13 wt%의 무게가 증가하였으며, 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트는 96 wt%까지 증가하여 9 wt%의 무게가 증가하였다. 이 반응을 통하여 스피넬형 조성이 마그네토프롬바이트형 조성의 스트론튬 페라이트 보다 우수한 CO₂ 분해능을 소유하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 CO₂ 가스 분해에 의해 무게가 증가한 각각의 스트론튬 페라이트 분말을 X선 회절 분석한 것이다. 공침법에 의해 제조된 스트론튬 페라이트 분말에서는 결정상이 관찰되지 않은 반면, CO₂ 분해능을 측정된 두 분말 모두 Fe₂O₃의 결정상만 관찰되었다. 산소부족형 스트론튬 페라이트는 CO₂ 가스를 분해시키면서 산화되는데 이때 Fe를 선택적으로 산화시키는 것을 관찰할 수 있었다. 이것으로써 CO₂ 가스를 직접적으로 분해시킬 수 있는 구동력은 Fe의 산화이며¹⁰, 스트론튬은 CO₂ 가

스 분해 반응에는 참여하지 않은 것을 알 수 있었다. 공침법에 의해 제조된 각 스트론튬 페라이트 분말을 H₂ gas와 300°C에서 30분 동안 반응시켜 제조한 산소부족형 스트론튬 페라이트와 CO₂ 가스를 300°C에서 반응시킬 때 CO₂ 가스의 분해에 의해 나타나는 시간에 따른 CO₂ 가스의 압력 변화는 Fig. 7과 같이 관찰되었다. CO₂ 가스의 압력감소 속도는 두 분말이 비슷한 경향을 보이고 있다. 두 분말 모두 반응 초기에는 CO₂ gas와 급격하게 반응하면서 압력을 감소시켰지만, 반응 시간 5분이 지난 이후부터는 반응 속도가 급격히 줄어들었다. 30분까지의 반응에서 CO₂ 가스의 압력 감소는 스피넬형 조성의 산소부족형 스트론튬 페라이트가 79 mmHg가 감소한 반면, 마그네토프롬바이트형 조성에서는 57 mmHg 정도만이 감소되어 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트가 CO₂ 분해능이 더 우수하게 나타났다.

이와 같이 스피넬형 조성의 산소부족형 스트론튬 페라이트가 마그네토프롬바이트형 조성 보다 같은 조건에서 더 많은 양의 CO₂를 분해할 수 있었던 것은 산소부족형 스트론튬 페라이트의 산소 부족량(비양론량, δ)과 관계가 있다. Fig. 4의 결과에서 볼 수 있었던듯이 H₂ gas

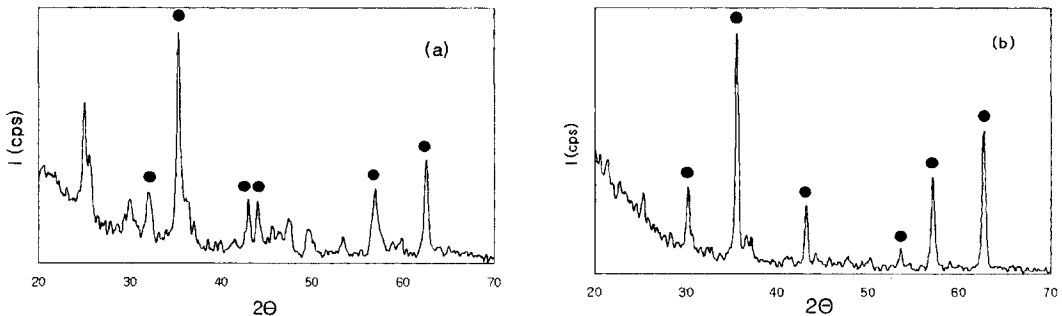


Fig. 6. XRD patterns of Srferrite after CO₂ decomposition reaction to 600°C; ● Fe₂O₃, ((a) Srferrite of spinel type composition, (b) Srferrite of magnetoplumbite type composition).

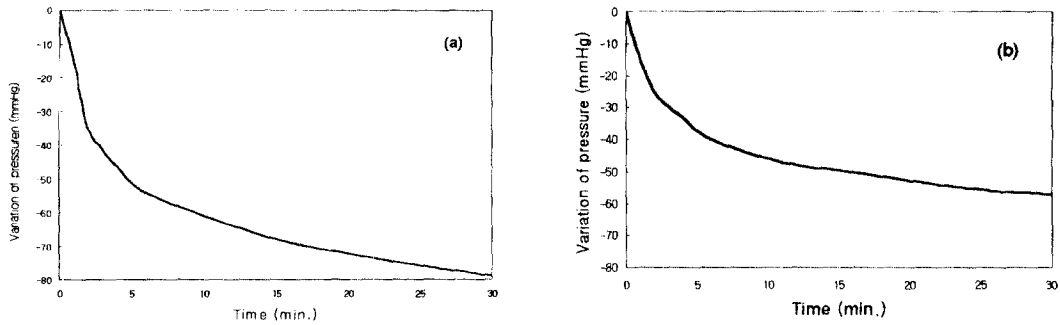


Fig. 7. Variations of pressure during CO₂ decomposition at 300°C ((a) Srferrite of spinel type composition, (b) Srferrite of magnetoplumbite type composition).

와의 반응에서 스피넬형 조성의 스트론튬 페라이트가 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트 보다 더 많은 무게가 감소하였다. 이것은 같은 반응조건에서도 H₂ 가스와 반응시 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트가 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트 보다 더 많은 양의 산소가 빠져나갔다는 것을 의미한다. 그러므로 CO₂와의 반응에서 산소의 양이 많이 부족한 스피넬형 조성의 산소부족형 스트론튬 페라이트가 더 많은 양의 CO₂를 분해시키면서 산화되는 것이다.

산소부족형 스트론튬 페라이트의 산소 부족 정도는 반응 속도에도 영향을 미친다. Fig. 5와 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 각각의 산소부족형 스트론튬 페라이트 분말을 이용한 CO₂ 가스 분해 반응 속도는 두 분말 모두 반응 초기에는 반응이 급격하게 일어났으나, 반응 시간이 길어짐에 따라 완만한 곡선을 그리면서 반응 속도가 급격히 감소하고 있다. 이러한 현상은 반응 초기에는 산소 부족형 스트론튬 페라이트 분말의 산소 부족 양이 많기 때문에 많은 양의 CO₂ 가스와 반응하여 CO₂ 가스를 빠르게 분해시킬 수 있고, 이 때문에 CO₂ 가스의 분압이 급격히 감소하면서 스트론튬 페라이트의 무게가 증가하는 것이다. 그러나 반응 시간이 길어짐에 따라 CO₂ 가스가 분해되어 산소부족형 페라이트의 부족한 산소를 채우게 되고, 또 반응의 진행에 따라 CO₂ 가스외에 CO₂ 가스가 불완전하게 분해되면서 발생한 CO 가스가 C와 O로 완전히 분해되면서 산소부족형 스트론튬 페라이트의 부족한 산소의 양을 채우기 때문에 CO₂ 가스를 분해시킬 수 있는 산소 부족 양이 줄어들어 반응성이 떨어지게 된다. 그렇기 때문에 CO₂ 가스의 압력 감소와 산소부족형 스트론튬 페라이트 무게 증가가 시간이 지남에 따라 급격하게 변하게 되는 것이다.

CO₂ 분해에 중요한 영향을 미치는 산소 부족 양에 영향을 주는 것은 각각의 스트론튬 페라이트에 첨가된 스트론튬의 양이다. 스피넬형 조성을 갖고있는 스트론튬 페

라이트는 Sr:Fe=1:2의 조성비를 갖고 있는 반면, 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트는 Sr:Fe=1:12의 조성비를 갖고 있다. 본 실험에서는 Fe와 Sr의 함량비를 제외한 모든 실험 조건을 같게 하였기 때문에 두 분말의 환원·산화 반응에서 차이를 보이는 이유는 Fe와 Sr의 함량비라 볼 수 있다. 특히 XRD 회절 결과 Fe만 산화된 것으로 보아 스트론튬은 반응에는 참여하지 않고 있지만 반응성을 촉진 시켜주는 작용을 한다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 스트론튬의 함유량이 상대적으로 많은 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트에서 CO₂ 가스를 분해하기 위한 산화·환원의 반응성이 활발함이 관찰된다.

4. 결 론

지구 온난화 현상의 주된 원인인 CO₂ 가스를 분해하기 위하여, 공침법에 의해 제조된 스피넬형 조성과 마그네토프롬바이트형 조성 스트론튬 페라이트의 CO₂ 분해능 실험 결과 산소부족형 조성의 스트론튬 페라이트 분말은 CO₂ 가스 분해능을 소유하고 있었다. H₂ 가스와의 환원반응은 스피넬형 조성의 스트론튬 페라이트가 마그네토프롬바이트형 조성 보다 더 많이 환원되었고, CO₂ 가스 분해 반응 역시 스피넬형 조성 스트론튬 페라이트가 보다 빠르게 많은 양을 분해시켰다. CO₂ 가스 분해 양과 속도는 스트론튬 페라이트의 산소 부족양(비양론 양, δ)과 비례하였으며, 이 산소 부족양은 페라이트종의 스트론튬 함유량과 비례한다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Tamaura, Y. and Tabata, M.: Nature, 346, 19, 255 (1990).
2. Kodama, T., Tominaga, K., Tabata, M., Yoshida, T.

- and Tamaura, Y.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 5, 1287 (1992).
3. Tamaura, Y., Yoshida, T., Okita, Y., Sakamoto, A., Imaizumi, Y., Hayashida, T. and Harada, Ferrite, T.: *Proceedings of The Sixth International Conference on Ferrite (ICF6)*, Janan 8 (1992).
 4. Tsuji, M., Nishizawa, K., Yoshida, T. and Tamaura, Y.: *J. Mater. Sci.*, 29, 5481 (1994).
 5. Mimori, K., Akanuna, K., Tabata, M., Kodama, T., Tsuji, M., Nishizawa, K., Yoshida, T. and Tamaura, Y.: *J. Mater. Sci.*, 28, 860 (1993).
 6. Tabata, M., Akanuma, K., Nishizawa, K., Mimori, K., Yoshida, T., Tsuji, M. and Tamaura, Y.: *J. Mater. Sci.*, 28, 6753 (1993).
 7. Tabata, M., Kato, H., Kodama, T., Yoshida, T., Tsuji, M. and Tamaura, Y.: *J. Mater. Sci.*, 29, 999 (1994).
 8. Tsuji, M., Yamamoto, T., Tamaura, Y., Kodama, T. and Kitayama, Y.: *Applied Catal. A142*, 31 (1996).
 9. Tsuji, M., Kodama, T., Yoshida, T., Kitayama, Y. and Tamaura, Y.: *J. Catalysis*, 164, 315 (1996).
 10. Nishizawa, K., Kato, H., Mimori, K., Yoshida, T., Hasegawa, N., Tsuji, M. and Tamaura, Y.: *J. Mater. Sci.*, 29, 768 (1994).
 11. Korenaga, T. and Chohji, T.: *Proceeding of the International Symposium on CO₂ Fixation and Utilization of Energy*, Tokyo, 1993, Research Center for Carbon Recycling and Utilization of Tokyo Institute of Technology, 209 (1993).
 12. Kiyama, M.: *Bll. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 1646 (1974).
 13. Kiyama, M.: *Bll. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 134 (1978).
 14. Tsuji, M., Wada, Y., Yamamoto, T., Sano, T. and Tamaura, Y.: *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 156 (1996).